

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29335

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.⁴
 C 0 3 B 20/00
 37/10
 C 0 3 C 3/06
 G 0 2 B 6/00
 3 5 6

F I
 C 0 3 B 20/00 F
 37/10 A
 C 0 3 C 3/06
 G 0 2 B 6/00 3 5 6 A

審査請求 有 請求項の数21 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-86709

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月31日

(31) 優先権主張番号 特願平9-127285

(32) 優先日 平 9 (1997) 5月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 浦野 章

神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72) 発明者 弾塚 俊雄

神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72) 発明者 齋藤 達彦

神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外 2 名)

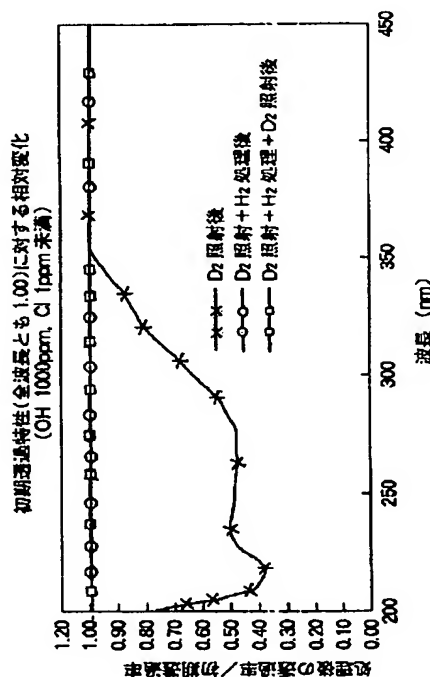
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石英ガラス物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線照射劣化を低減された光ファイバその他の石英ガラス物品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 原料の石英ガラス物品に電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程により、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめる製造方法及びこのようにされてなる石英ガラス物品。電磁波としては紫外線、真空紫外線、X線又はγ線を用い、照射線量が $10 \sim 10^4$ Gyであることが特に好ましい。さらに、前記第2の工程の後に再び電磁波を照射する第3の工程を経ることを特徴とする前記方法および石英ガラス物品は、特に光ファイバに適用して耐紫外線特性を向上できる。第3工程の電磁波としてはレキシマレーザー光又はγ線が特に好ましい。また、第4の工程として第3工程を経た後の石英ガラス物品から水素抜きをしてもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料の石英ガラス物品に電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程により、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする石英ガラス物品の製造方法。

【請求項2】 前記電磁波はガラス欠陥を生じさせ得る3.5 eV以上の量子エネルギーを持つ紫外線、真空紫外線、X線又は γ 線であることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項3】 前記電磁波の照射の線量が $10 \sim 10^4$ Gyであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項4】 前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、温度を室温以上で行うことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項5】 前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程を行なうことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項6】 前記石英ガラス物品中の水素分子が 1×10^{16} 分子/ cm^3 以上であることを特徴とする請求項5記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項7】 前記第3の工程の後に当該石英ガラス物品中の残留水素分子を 1×10^{16} 分子/ cm^3 以下とする第4の工程を行なうことを特徴とする請求項5または請求項6に記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項8】 前記原料の石英ガラス物品が光ファイバであり、前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、室温から光ファイバ被覆の耐熱上限温度までの温度で行うことを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項9】 前記原料の石英ガラス物品が光ファイバであり、前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項10】 前記光ファイバがバンドルファイバであることを特徴とする請求項8又は請求項9に記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項11】 前記原料の石英ガラス物品が、光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバ、又は集束する以前のバンドルファイバ用の光ファイバであることを特徴とする請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法。

【請求項12】 電磁波を照射してガラス欠陥を生じさ

せる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬される第2の工程により、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品。

【請求項13】 コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなり、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程を経たことにより、波長 248 nm のKrFエキシマレーザーを出力 $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、パルス周波数 100 Hz の条件で 10^8 パルス照射したときに、波長 $160 \sim 300 \text{ nm}$ の紫外線領域において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ。

【請求項14】 電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬される第2の工程及び前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品。

【請求項15】 コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程及び前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が 1×10^{16} 分子/ cm^3 以上存在する間に波長 248 nm 以下の電磁波を照射する第3の工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ 1 m について波長 248 nm のKrFエキシマレーザーを出力 $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で 10^8 パルス照射したときに、波長 248 nm において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ。

【請求項16】 電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程、及び大気中に放置する又は 80°C 以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を 1×10^{16} 分子/ cm^3 以下とする第4の工程を経たことにより紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品。

【請求項17】 コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が 1×10^{16} 分子/ cm^3 以上存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程、及び大気中に放置する又は 80°C 以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を 1×10^{16} 分子/ cm^3 以

下とする第4の工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm²で10⁸パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ。

【請求項18】 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にフッ素を含むことを特徴とする請求項13、請求項15又は請求項17のいずれかに記載の光ファイバ。

【請求項19】 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にOH基を100ppm以上含み、Clは1ppm以上は含まないことを特徴とする請求項13、請求項15、請求項17又は請求項18のいずれかに記載の光ファイバ。

【請求項20】 前記光ファイバは、コア中にOH基を100ppm未満含むことを特徴とする請求項18記載の光ファイバ。

【請求項21】 前記光ファイバが多数本のガラスファイバを集束してなるバンドルファイバであることを特徴とする請求項13、請求項15、請求項17請求項18、請求項19又は請求項20のいずれかに記載の光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は石英ガラス物品及びその製造方法に関し、特に波長が160～300nmの紫外線領域の光を伝送し、初期透過特性に優れ、かつ紫外線照射による伝送損失の増加を抑えることができる光ファイバを含む石英ガラス物品及びその製造方法に関する。波長160～300nmの紫外線光は、最近、フォトリソグラフィ、レーザー加工、殺菌、消毒等の分野での工業的利用価値が高まっており、本発明による紫外線照射劣化を低減した石英ガラス物品を用いれば非常に有利である。

【0002】

【従来の技術】石英ガラス物品は光ファイバ等の光伝送媒体、各種光学部品等として利用されている。特に光ファイバは低損失、軽量、細径、無誘導といった利点から、通信、画像伝送、エネルギー伝送等各種分野において近時その使用が増大している。その一つとして紫外光を伝送して医療や微細加工等の分野に利用することが期待されているが、紫外線照射環境下ではガラスが劣化して伝送損失増加が起きる、すなわち紫外線照射劣化という問題がある。石英系ガラスをコアとする石英系光ファイバは多成分系ガラス光ファイバに比べると伝送損失増加が小さいため紫外光用として好適であるが、やはり紫外線照射劣化の問題は残っている。ところで、200nm以下の波長帯では空気中よりも石英ガラス中のほうが光透過性が良い場合があり得る。この理由は空気中での紫

外線照射により酸素ガスの解離吸収が起きるためである。そこで200nm以下の波長域において紫外線照射劣化を低減させれば高い透過性が期待できる。

【0003】この紫外線照射劣化の主因はガラスの結合欠陥にあると言われている。本発明においてガラスの結合欠陥とは、ガラスネットワーク構造の一部の結合が完全に切断された状態、もしくはネットワークの一部に歪が加わることにより結合距離が大きく引き延びたりして極めて切断されやすい状態になっていることをいう。図4に現在報告されている石英ガラスのガラス欠陥のうちの数例を示す。このうち紫外線領域の光を吸収する代表的なものとしてE'センター(≡Si·)、酸素欠損型欠陥(≡Si-Si≡)由来のものが挙げられ、これらにより163nm、215nm、245nmで紫外線を吸収する。これらはガラスを合成する際に酸素不足気味の雰囲気であったり、OH基濃度の低いガラス程でしやすいと言われている。

【0004】石英系ガラスの紫外線照射劣化を低減する技術として、特開平5-147966号公報(文献①という)には、純粋石英コア中のOH基含有量を10～1000ppm、F(フッ素)含有量を50～5000ppm、Cl(塩素)含有量を実質的に零に調節することにより、紫外線に対する初期透過特性に優れ、且つ特定量のフッ素含有により紫外線照射劣化を低減した光ファイバを得ることが提案されている。

【0005】また、紫外線照射劣化の改善を直接対象としたものではないが、可視光、近赤外光伝送用ファイバの耐放射線特性の改善に関する技術がいくつか知られている。例えば特開昭60-90853号公報(文献②という)には、ガラススート成形体、透明ガラス母材、ガラス成形体(光ファイバ)のいずれかを水素雰囲気で処理し、ガラス中の欠陥を解消させて光ファイバの耐放射線性を向上する処理方法が提案されているが、その効果の確認として波長1.3μmの近赤外光における損失増を測定した例しか挙げられていない。また、この方法による耐放射線特性の向上効果は約2ヶ月程度で消失してしまう。

【0006】これに対し、東門、長沢等、「水素処理とγ線照射による光ファイバの耐放射線性の改善」、昭和60年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会講演論文集、分冊1、第1-213頁、(社)電子通信学会発行、1985年(文献③という)には、純粋石英コア光ファイバのγ線照射による波長630nm(可視光)における光吸収増加を抑制する方法として、第1工程として光ファイバに水素処理を施した後、第2工程としてγ線を照射することにより、ガラス中の欠陥のシード(プリカーサー)を2eV帯の原因となる欠陥に変化させ、前工程においてファイバ中に予め拡散させておいた水素と該欠陥とを化学結合させることにより可視光域での耐放射線性を改善することが報告されている。文献③もファイ

バの耐紫外線特性については記載がない。

【0007】米国特許明細書第5574820号(文献④という)には、可視光を伝送するイメージファイバとして純粋石英コアファイバを放射線環境で使用する際の、可視光領域での損失増加を低減する手段として、純粋石英コアファイバに、予め 10^5 Gy以上の大線量の放射線を照射することにより、その後放射線を照射しても波長400~700 nmの可視光線領域での損失増加が30 dB/kmを超えない光ファイバ及びその製法が提案されているが、紫外線領域における特性についての記載はない。

【0008】さらに特開平5-288942号公報(文献⑤という)には、文献④と同様に可視光を伝送するイメージファイバの耐放射線性を向上する方法として、溶融紡糸したイメージファイバに $10^7 \sim 10^9$ レントゲン($10^5 \sim 10^7$ Gy)という大線量の γ 線を照射した後、水素雰囲気中で加熱することが提案されている。この文献にも紫外線領域での特性については記載されていない。

【0009】前記文献②では水素添加により近赤外光における光ファイバの耐放射線性を向上しているが、最近、石英系ガラス中に水素分子を添加することにより耐紫外線特性向上を図ることも検討されている。例えばOH基を100 ppm以上含有し酸素欠陥が実質的に存在せず且つ水素ガスを含有させたことにより耐紫外線性を向上した石英ガラス(特開平3-23236号公報:文献⑥)、石英ガラス中の水素濃度を 1.5×10^{17} 分子/cm³以上として紫外線照射による劣化を防止し、同時に塩素濃度を100 ppm以下とすることにより紫外線照射時のガラス中の水素消費を低減し、耐紫外線特性を維持すること(特開平5-32432号公報:文献⑦)、100 ppm以下のOH基、200 ppm以下の塩素及び水素濃度 10^{16} 分子/cm³以下、屈折率変動 5×10^{-6} 以下、複屈折5 nm/cmとすることにより耐紫外線性を向上した石英ガラス(特開平6-16449号公報:文献⑧)、石英ガラスであってOH基含有量が50 ppm以下であり、水素を少なくとも 10^{18} 分子/cm³含有し、KrFレーザーを出力350 mJ/cm²で 10^7 パルスで照射して光学的損傷を受けないもの(特開平8-290935号公報:文献⑨)、弗素添加石英ガラスに水素分子を添加することにより耐紫外線性を向上した石英ガラス[米国特許第5679125号明細書:文献(10)]等が提案されている。

【0010】またさらに、文献⑤と同様の手段で紫外線特性を向上しようという試みとして、水素分子含有石英ガラスに γ 線を照射し、照射後の該石英ガラス中の水素濃度を 5×10^{16} 分子/cm³以上とすることにより耐紫外線性を向上する方法[特開平7-300325号公報:文献(11)]、水素分子を $2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}$ 分子/cm³含有させたガラスに150~300 nmの紫

外光を20時間以上照射して耐紫外線特性を向上する方法[特開平9-124337号公報:文献(12)]等が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前記文献①の方法によれば紫外線の初期透過特性に優れた光ファイバとなるが、紫外線照射劣化に対してはあまり大きな効果は見られない。また逆に、紫外吸収端に由来する吸収を増加してしまう場合もあり、最適な添加量の調整はかなり困難であった。一方、可視光、近赤外光の伝送における耐放射線特性改善に関する文献②~⑤には、いずれも紫外線照射劣化特性に関する記載がなかった。また、後記するように本発明者らの検討によれば、これらの可視光、近赤外光伝送用ファイバに対する処理方法では、紫外線照射劣化に対する効果が短期間しか持続しなかったり、紫外光伝送用光ファイバに適用するには明らかに不適当な手段もあった。

【0012】文献⑥~(11)の方法でもOH基、F又はC1の含有量を調節しているが、このような成分調整は初期ガラス欠陥の低減には効果があるものの、紫外線誘起欠陥の低減には効果が小さい。また文献⑥~(12)の方法で行われている水素処理によれば、紫外線照射により生成するガラス欠陥と、水素処理によりガラス中に拡散していた水素分子が結合して光吸収の増加を抑制し、この抑制効果は水素分子がガラス中に残存している期間に限定される。文献⑥~(12)は主にバルクのガラス部材を対象としているため、ガラス中の水素の拡散の速さに比べてガラス部材が大きく、部材中に水素分子が長期間にわたり残留し、耐紫外線性が保たれると考えられる。しかし、文献⑥~(12)の技術を光ファイバに適用した場合には、水素が短期間で外部へ拡散してしまい、耐紫外線性が持続しないという問題があった。すなわち、後述する図6に示すように通常室温に放置された光ファイバ(クラッド外径125 μ m)中の水素分子は徐々に光ファイバ外に放出され、約2ヶ月で一万分の一程度の濃度に低下する。つまり、前記した抑制効果は水素処理後約2ヶ月のみ有効であり、長期的には光吸収の増加を抑制することはできない。

【0013】このような現状に鑑み、本発明は紫外光伝送用の光ファイバまたはバンドルファイバとして用いて、紫外線初期透過特性に優れるとともに、紫外線照射環境での長時間使用によっても伝送損失増加のない優れた紫外線照射劣化特性を有する石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。また、波長200 nm以下の紫外線照射によっても劣化が少なく、空気中よりも光の透過性の高い石英物品及びその製造方法を課題とする。さらに、本発明は光ファイバに適用した場合には、ガラスファイバのみならずその被覆についても紫外線による劣化がない石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。またさらに、本発明は製造設備、製造コストの面で

十分に実用的な、紫外線照射劣化特性に優れた石英ガラス物品及びその製造方法を課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段として本発明は、1) 原料の石英ガラス物品に電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程により、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする石英ガラス物品の製造方法、2) 前記電磁波はガラス欠陥を生じさせ得る3.5eV以上の量子エネルギーを持つ紫外線、真空紫外線、X線又は γ 線であることを特徴とする前記1)記載の石英ガラス物品の製造方法、3) 前記電磁波の照射の線量が $10 \sim 10^4$ Gyであることを特徴とする前記1)又は2)記載の石英ガラス物品の製造方法、4) 前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、温度を室温以上で行うことを特徴とする前記1)ないし3)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、5) 前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程を行なうことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにせしめることを特徴とする前記1)ないし4)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、6) 前記石英ガラス物品中の水素分子が 1×10^{16} 分子/cm³ 以上であることを特徴とする前記5)記載の石英ガラス物品の製造方法、7) 前記第3の工程の後に当該石英ガラス物品中の残留水素分子を 1×10^{16} 分子/cm³ 以下とする第4の工程を行なうことを特徴とする前記5)または6)に記載の石英ガラス物品の製造方法、8) 前記原料の石英ガラス物品が光ファイバであり、前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、室温から光ファイバ被覆の耐熱上限温度までの温度で行うことを特徴とする前記1)ないし8)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、9) 前記原料の石英ガラス物品が光ファイバであり、前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、80～200℃の温度で行うことを特徴とする前記1)ないし前記8)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、10) 前記光ファイバがバンドルファイバであることを特徴とする前記8)又は9)に記載の石英ガラス物品の製造方法、及び11)前記原料の石英ガラス物品が、光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバ、又は集束する以前のバンドルファイバ用の光ファイバであることを特徴とする前記1)ないし10)のいずれかに記載の石英ガラス物品の製造方法、を提供する。さらに本発明は、12)電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬される第2の工程により、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品、及び13)コア及び該コアより

屈折率の低いクラッドからなり、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程を経たことにより、波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm²、パルス周波数100Hzの条件で 10^8 パルス照射したときに、波長160～300nmの紫外線領域において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバを提供する。またさらに本発明は、14)電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程及び前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品、及び15)コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程及び前記第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が 1×10^{16} 分子/cm³ 以上存在する間に波長248nm以下の電磁波を照射する第3の工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm²で 10^8 パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ、を提供する。またさらに本発明は、16)電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に再び電磁波を照射する第3の工程、及び大気中に放置する又は80℃以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を 1×10^6 分子/cm³ 以下とする第4の工程を経たことにより紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする石英ガラス物品、及び17)コア及び該コアより屈折率の低いクラッドからなる光ファイバであって、電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程と、後に、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、第2の工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が 1×10^{16} 分子/cm³ 以上存在する間に再び波長248nm以下の電磁波を照射する第3の工程、及び大気中に放置する又は80℃以下で加熱することによりガラス中の水素分子濃度を 1×10^6 分子/cm³ 以下とする第4の工程を経たことにより、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm²で 10^8 パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバ、を提供する。また

さらに本発明は、18) 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にフッ素を含むことを特徴とする前記13), 15) 又は17) のいずれかに記載の光ファイバ、19) 前記光ファイバは、高純度石英ガラスからなるコア中にOH基を100ppm以上含み、Clは1ppm以上は含まないことを特徴とする前記13), 15), 17) 又は18) のいずれかに記載の光ファイバ、20) 前記光ファイバはコア中にOH基を100ppm未満含むことを特徴とする前記18) 記載の光ファイバ、及び21) 前記光ファイバが多数本のガラスファイバを集束してなるバンドルファイバであることを特徴とする前記13), 15), 17), 18), 19) 又は20) のいずれかに記載の光ファイバ、を提供する。即ち本発明は、波長248nmのKrFエキシマレーザを出力10mJ/cm²、パルス周波数100Hzの条件で10⁸ パルス照射したときに、波長160～300nmの紫外線領域において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバを提供する。また本発明は、当該光ファイバの長さ1mについて波長248nmのKrFエキシマレーザを出力10mJ/cm² で10⁸ パルス照射したときに、波長248nmにおいて、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とする光ファイバを提供する。本発明の好ましい実施の態様として、前記第3の工程の電磁波がKrF又はArFエキシマレーザであること、前記第3の工程としてKrFレーザ光を用いる場合に1～200mJ/cm² /パルスで10⁶ ～10⁷ パルス照射すること、前記第4の工程として当該石英ガラス物品を室温から80℃の温度範囲で加熱すること、が挙げられる。本発明の好ましい他の実施の態様として、本発明の光ファイバがコアが高純度石英ガラスからなり、クラッドがフッ素を含む高純度石英ガラスからなるものであること、本発明の光ファイバが高純度石英ガラスからなるコア中には屈折率調整用ドーパントを実質的に含まないものであることが挙げられる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、まず原料の石英ガラス物品に特定の照射条件で電磁波を照射してガラス欠陥（以下、単に「欠陥」と記載することもある）になる可能性のある前駆体等をすべて欠陥に変化させておき（第1の工程）、後に水素処理を行う（第2の工程）ことにより、その後の紫外線照射環境下ではもはや劣化しない石英ガラス物品とすることを特徴とする。さらに、本発明では前記第2工程の後に石英ガラス物品中に水素分子が存在する間に該石英ガラス物品に再び電磁波を照射する第3の工程を付すことにより、第1工程及び第2工程により得られた効果をより確実なものとすることができる。またさらに、前記第3の工程を経た本発明の石英ガラス物品について、該ガラス中の水素分子を抜くために加熱するという第4の工程に付すことも本発明の範囲に

包まれる。

【0016】本発明者らが従来技術を検討し、本発明に到達した経緯及びその過程で得られた本発明の第1工程及び第2工程の作用効果のメカニズムに関する考察及び具体的手段をまず説明する。前記したように文献①に従いOH基、F、Cl含有量を調整することは初期透過特性の向上には有効であったが、紫外線照射環境での劣化までは改善できなかった。一方、文献②の水素処理によると、耐放射線初期特性を改善するが、長期的には光吸収の増加を抑制することができなかった。本発明者らの実験によればこのことは紫外線照射劣化に対しても同様であった。その理由については、水素処理によりガラス中に水素分子が拡散し、これが放射線照射によって生成するガラス欠陥と結合し紫外光吸収の増加を抑制するが、通常室温で放置されたガラス中の水素分子は拡散し、約2ヶ月でガラスから放出され、紫外線照射劣化抑制効果がなくなるためと考えられる。このことは文献③中に、水素処理した後に加熱処理すると可視光域での耐放射線特性が低下したと報告されていることにも示される。このため、文献②の方法で長期的に紫外線照射劣化を抑制するためには繰り返し水素処理を実施するとか、ハーメチックコート等で水素の拡散放出を防止するなどの対策が必要である。しかし、繰り返し処理ではファイバの連続使用が不可能となるし、ハーメチックコートを施すと生産性が悪くなる等の問題がある。

【0017】また、文献②にはファイバではなく透明ガラス母材について、水素処理前に加熱延伸や放射線照射を実施すると可視光域の損失劣化特性が改善される場合があると記載されているので、実際に試みたが、紫外線領域での損失増加を抑制する効果は認められなかった。すなわち、透明ガラス母材に先の処理を施した後にファイバ化すると先の処理の効果が認められなくなった。

【0018】文献②の問題に対して、文献③では水素処理を行った後に、放射線照射を実施してこの時存在していた前駆体（プレカーサ）を欠陥に変化させ前工程でガラス中に拡散させておいた水素と結合させ、その後さらに水素処理、加熱処理を行った実験が報告されている。この方法では水素処理を2度も行い、工程が複雑である。

【0019】一方、文献④の方法による紫外線照射劣化抑制効果を検討したところ、紫外光用光ファイバに予め少なくとも10⁵ Gy以上という非常に大線量の放射線を照射すると30dB/km以上の損失増加になってしまふことが判明した。また、10⁵ Gy以上の放射線照射を行うことは、照射条件の制約から一度に大量の光ファイバを処理することが難しく、生産性が悪い。さらに、通常の光ファイバの被覆に使用されている紫外線硬化型樹脂が照射によって劣化し、ファイバの機械的強度が低下するという問題もあることが判明した。文献⑤の方法も大線量の照射を行っており、損失増加、紫外線硬化型樹

脂劣化の問題があり紫外光用光ファイバには不適當であった。

【0020】本発明者らは、従来法の水素処理では当初から存在したE' センターやB₂ センターに由来する欠陥を安定なSi-H結合に変化させたが、この処理後に紫外線照射を受けて前駆体から新たに生成したE' センターについては対応できおらず、Si-H結合に変換できず、紫外光吸収増加を起こしているのではないかと仮説をたてた。そこで紫外線照射を受けてもE' センターが新たに生成し得ないように”前処理(欠陥生成処理)”を施し、その後に水素処理を行うこと”を考えつき、種々検討したところ、意外なことに、文献④、⑤のような大量ではなく、中量以下の電磁波照射という前処理が有効であると見だし、本発明に到達できたものである。すなわち、本発明は文献②、③とは逆に、まず最初に一定範囲の電磁波を照射しておき、その後の工程で水素処理を施す。本発明の前処理条件によれば、光ファイバの紫外光吸収増加や被覆の紫外線硬化型樹脂等の劣化を起こすことはなく、文献③のような2段階の水素処理は必要としないので、装置コスト、製造時間等において有利であり、当然製造コストも低くてすむ。

【0021】ところで、本願発明の紫外光用ガラス物品と、文献④、⑤の可視用ファイバにおいて、このような効果を得るための電磁波照射の線量が大きく異なる点について本発明者らは以下のように、劣化に影響するガラス欠陥が異なるのではないかと推測している。紫外光用ガラス物品に関しては、300nm以下の波長に欠陥吸収を引き起こす欠陥を除去する必要がある。Si・欠陥は前駆体の種類によりそれぞれ吸収波長は異なるが、163, 215, 245nmに存在する。この為、Si・(E') センターやその前駆体(プリカーサー)をどれだけ少なくするかが、ポイントとなり、具体的な方法としては、前駆体を取り除く方法と、水素などを欠陥にターミネートし無害化する方法がある。

【0022】前駆体の除去法としては、(a) ガラスを酸素リッチにして>Si-Si 結合生成を抑制し、Si・欠陥が減少しSiO・欠陥になるように組成をコントロールする、(b) Si-Clは紫外線で解離するので、Si-Cl結合の存在を少なくする、という方法が考えられる。欠陥にターミネートする方法としては、(c) -OH, H(水素), Fにより、Si・をSi-OH, Si-H, Si-Fに変化させてやる方法、が考えられる。

【0023】しかし、本発明の電磁波の予備照射を行わないと、Si・の新たな発生を減少させることができなかった。これは、ガラス構造の問題で、Si・・OSi, Si-Si等の前駆体は不活性状態にあり、水素との反応ができない状態であったためと考えられ、これらの結合を予め切断する必要がある。この手段として、正常なSi-O-Si結合の切断を極力抑えて前駆体の

み結合が切断されるように中線量以下のγ線照射、紫外線照射等の電磁波照射を用いたのが本発明である。本発明では切断に続き水素処理を行うことが必須である。すなわち、本発明の作用メカニズムについては、ガラス中の酸素欠損型欠陥を代表とするE' センター前駆体が10⁴ Gy以下の電磁波照射によりほぼすべてE' センターに変化し、さらに水素又は重水素処理を施してすべて安定なSi-H結合もしくはSi-D結合にされ、水素又は重水素処理後にガラス中から水素(重水素)が抜けた後に紫外線照射を受けても、ガラス中にはもはや前駆体が存在しないので更なるE' センターの生成はなくなり、吸収増加がなくなるのではないかと考えられる。

【0024】一方、可視光用ファイバに対しては、400nm以上の波長に欠陥吸収を引き起こす欠陥を除去する必要がある。SiO・欠陥は、600nm近傍に大きな吸収欠陥を有しており、これを無害化する必要がある。そのためには (i) Si-OHに変換したガラス母材をつくる、(ii) γ線照射している間に、SiO・欠陥をSi-OHに、またその前駆体SiO-Si, Si-O-O-Siをγ線で完全に切断し、すべてをSi-OHにする、の(i), (ii)の方法が考えられる。前記文献④の方法は(ii)の手段に相当し、完全にSi-OHに転換するために10⁶ Gyのγ線照射が必須となっている。この場合は大線量のγ線照射が必須であり、水素添加は必ずしも必要でない。

【0025】本発明の方法を具体的に説明する。まず、本発明において紫外域とは波長160nm~300nmをいう。本発明の方法が対象とする原料の石英ガラス物品とは、石英ガラス製の光ファイバ、レンズ、ビームスプリッタ等、紫外線を工業的に利用する際に必要となる光学部品等の石英ガラス製品全般をいう。本発明の工程に付す前の原料の石英ガラス物品の石英ガラス材料自体の製法については特に限定されるところはない。なお、本発明において高純度石英ガラスとはFe, Cu, Niなどの遷移金属やアルカリ、アルカリ土類金属などの不純物を含まないガラスを意味し、いずれの元素もPPB以下のオーダーである必要がある。具体的な材料としては、石英(SiO₂)を主成分とし、特に紫外線が透過する領域はOH基を100ppm以上、2000ppm以下含むものが好ましい。OH基含有量2000ppmとは、スート法、直接法等の一般的な石英ガラスの製造方法でガラスに添加することのできるOH基濃度のほぼ上限値である。さらに、フッ素(F)を1重量%程度含むと良い場合もある。屈折率を変化させるドーパントとしては、Fのみを用いる。ただし、Fを含む場合はOH基100ppm未満(OH基が0ppmを含む)でもよい。また、光ファイバ等のコアにはClは1ppm以上は含まない(Clが0ppmの場合も含む)ことが特に好ましい。一方、光ファイバのクラッドのように紫外線が透過しない領域の材料は前述の限りではない。本発明

にいう光ファイバの屈折率分布構造については特に限定されるところはなく、モノコア、マルチコア、シングルモード、マルチモードのいずれでもよく、さらには光ファイバの多数本を集束してなるバンドルファイバも包含する。バンドルファイバについては、個々の光ファイバの段階で本発明の方法を適用した後に集束してもよいし、また多数本の光ファイバを集束してバンドルファイバとした後に本発明の方法を適用してもよい。

【0026】原料石英ガラス物品にまず電磁波照射処理を施すが、本発明にいう電磁波とは紫外線(400~160nm)及び真空紫外線(160未満~1nm)、X線(数十~0.01nm)又は γ 線(0.01nm以下)等の照射によりガラスに結合欠陥を生じさせ得るエネルギー、すなわち3.5eV以上の量子エネルギーを有するものである。エネルギーの上限は1.33MeVであり、これは γ 線源として工業的に広く利用されている ^{60}Co の γ 線エネルギーの値に等しく、実用的に決めた値である。照射する線量は、 $10\sim 10^4\text{ Gy}$ 、好ましくは $10^2\sim 10^3\text{ Gy}$ という低線量で十分な紫外線劣化低減効果を得られる。具体的な照射手段は、 γ 線の場合は ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等、X線の場合はW、Cu等をターゲットとするX線管、紫外線、真空紫外線を照射する場合は重水素ランプ、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、シンクロトロン軌道放射光等を用いる。

【0027】電磁波照射処理の後、水素処理を行う。本発明の「水素ガスからなる雰囲気」とは、水素ガスの分圧が0.1気圧~10気圧程度、好ましくは0.5~10気圧の、純粋な水素ガス又は水素ガスと窒素ガス及び/又は不活性ガスの混合雰囲気を用いる。気圧範囲の限定の根拠は、0.5~10気圧範囲では、水素のガラス中での拡散速度としてほぼ同等の効果が得られること、またこの程度のガス圧が実生産の上で用いやすく、10気圧を超えると高压ガスの取扱いになり法的規制が厳しくなり、経済的でないからである。また0.1気圧程度でも効果として差異はないがかえって取扱い易くないという現実的な理由による。なお、水素ガスとして重水素ガスを用いても同様の効果を得ることができる。水素処理時の温度は特に限定されるところはないが、1気圧の水素ではファイバ中心に到達するのに、室温で7日程度、80℃では1日、200℃で2時間程度であるので、室温以上でよく、光ファイバの場合にはファイバ被覆の耐熱性により実質的に上限温度が決定され、好ましくは80~200℃程度である。なお、80℃は紫外線硬化型アクリレート樹脂の耐熱上限温度に近く、200℃はシリコン樹脂の耐熱上限温度である。処理時間は、処理温度により異なるが、80℃以上であれば概ね2~3日以内にファイバ中に水素が拡散し、処理が終了する。

【0028】本発明の電磁波処理及び水素処理は、紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発

生しないように行う。この「実質的に発生しない」とは、紫外線照射による透過率劣化、すなわち初期の紫外線透過率(初期透過率)が T_0 、紫外線(160~300nm)照射後の紫外線透過率が T_1 のとき、 T_0 を100%とする照射後の相対透過率 T_R を $[T_R = T_1 / T_0 \times 100(\%)]$ とすると、 $1 - T_R \leq 10\%$ すなわち $[(T_0 - T_1) / T_0] \leq 10\%$ であることを意味する。

【0029】以上の本発明の方法により得られた紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しない石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力10mJ/cm²、パルス周波数100Hzの条件で 10^8 パルス照射したときに、波長160~300nmの紫外線領域において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とするものである。

【0030】本発明の石英ガラス物品が光ファイバの場合、その1次被覆には熱硬化性シリコン又は紫外線硬化性ウレタンアクリレートが用いられ、2次被覆にはナイロンが使用されることが多いが、本発明においては1次被覆に放射線照射後の伸び残率の高い紫外線硬化性ウレタンアクリレートを用いることが好ましい。図3に放射線の照射線量と樹脂の伸び残率(照射前の破断伸びに対する照射後の破断伸びの割合)の関係を示すが、同図から線量が 10^5 Gy を超えると劣化が始まること、本発明の照射条件の 10^4 Gy 以下では被覆劣化が実質的にないことが明らかに判る。

【0031】以上説明してきたように、本発明は第1工程により石英ガラス中の酸素欠損型欠陥等の不安定構造を強制的に切断し、第2工程により切断部分と水素とを強制的に結合させるものである。石英ガラス物品の中でも板状あるいはブロック状の比較的大きなものでは、石英ガラス物品中に導入された水素分子は、比較的長期間(数年間)石英ガラス物品中に残存するので、水素分子が石英ガラス中に残存する状態で紫外線が照射され、耐紫外線特性は持続する。

【0032】これに対し、ガラス中の水素の拡散の速さに比べて石英ガラス物品のサイズが小さいものでは、石英ガラス中に導入された水素分子は比較的短期間で石英ガラス物品中から消失してしまう。例えば、ファイバ外径が125 μm の場合には8~9週間、外径200 μm の場合では約24週間で抜ける。図6(a)に外径125 μm のガラスファイバに、20~80℃で水素をドーピングするとき、ファイバ中心の水素濃度変化を計算から求め、初期濃度を0、飽和濃度を1として示す。また同図(b)にこのファイバから水素が抜けていくときの水素濃度変化を同様に計算で求め(a)と同様に示す。ガラスファイバ周辺は大気であり水素分圧は0とする。図7の(a)、(b)は外径200 μm のガラスファイバ

について図6(a), (b)と同様に示したものである。なお、この水素抜けについては、前記した文献⑤～(12)の従来技術によったファイバについても同様の結果が見られた。

【0033】この場合、本発明の第1及び第2工程処理をしたものであっても、紫外線を照射したとき伝送ロスが発生する場合があることが判明した。この理由について詳細は明らかではないが、本発明者らは次のように考察した。即ち、第1工程及び第2工程によりガラスと水素の間には緩やかな結合が形成される。この結合により、余剰な水素が抜けてしまった後も石英ガラス物品の耐紫外線特性はある程度維持される。しかしながら、第2工程の後長期間放置されると比較的緩やかな結合を形成する水素もやがては脱離し、耐紫外線特性は低下する。

【0034】この水素抜けの問題は、水素分子が石英ガラス物品中にまだ存在している状態で電磁波照射処理をするという本発明の第3工程により解決できる。本発明の第3工程に付す際の「水素分子がガラス中にまだ存在している状態」として、好ましくは石英ガラス中の水素分子濃度が 10^{16} 分子/cm³以上、より好ましくは $10^{16} \sim 10^{20}$ 分子/cm³であること、とりわけ好ましくは $10^{18} \sim 10^{20}$ 分子/cm³であることが挙げられる。また、本発明の第3工程における電磁波は波長248nm以下の紫外光が好ましく、特に好ましくはエキシマレーザ光又は γ 線が挙げられ、さらに特に好ましくはKrFエキシマレーザ光又はArFエキシマレーザ光が挙げられる。該第3の工程における電磁波の照射条件は、電磁波がエキシマレーザ光の場合、例えばKrFで照射量 $1 \sim 200$ mJ/cm²/パルスで $10^6 \sim 10^7$ パルス(時間にすると2～3時間程度)、ArFでは照射量 $1 \sim 200$ mJ/cm²/パルスで $10^4 \sim 10^7$ パルスといった条件が挙げられる。パルス周波数については例えば50～1000 Hz程度が挙げられるが、これに限定されるものではなく選択し得る範囲で実用的な値を選べばよい。

【0035】該第3工程のメカニズムの詳細は不明であるが、エキシマレーザ等の電磁波照射が水素と欠陥との結合を促進させ、より安定な結合に変わる、すなわち水素が固定化された状態となり、水素の抜けを防止できる、と本発明者らは考察している。エキシマレーザ光の場合には2～3時間程度の照射で水素を固定化できた点については、エキシマレーザ光の場合には瞬間的に強いパルスをファイバの端面に集中して照射できるので、エネルギーを無駄なく利用して水素を固定できたものと考察している。該第3工程の水素固定化は、サイズの小さい石英ガラス物品、特に光ファイバ等に適用した場合とりわけ有利である。

【0036】以上の本発明の第3工程を経た石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長

248nmのKrFエキシマレーザを出力10mJ/cm²で 10^8 パルス照射したときに、波長248nmの紫外線領域において、前記照射前の紫外線透過率と照射後の紫外線透過率の差が10%以内である(即ち、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しない)ことを特徴とするものである。

【0037】第3工程における電磁波再照射で水素を固定した後、ガラス中にまだ水素分子が含有されている場合がある。水素分子の存在は、短波長域での使用には何ら差し支えないが、水素分子の吸収の起きる長波長域では好ましくない。水素分子(H₂)は $1.24 \mu\text{m}$ に吸収を持ち、その強度は 1×10^{18} 分子/cm³で3.4 dB/km、 1×10^{16} 分子/cm³で0.03 dB/kmとなる。ガラス中に固定されていない水素分子をガラス中から抜くためには、第4の工程として加熱処理を行えばよい。加熱条件は例えば室温～80℃の範囲で加熱し、第4工程の後の石英ガラス物品中に残留する水素分子濃度を 1×10^{16} 分子/cm³以下とすることが好ましい。また、大気中に放置しておくだけでも水素分子は抜けてゆく。

【0038】なお、石英ガラス中の水素濃度の測定は、Zurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol.46 No.6 pp987-991 June 1987〔文献(13)〕に記載の、ラマン分析によりSiO₂の波長 800 cm^{-1} のラマンバンドの強度と合成石英ガラス中の水素分子に関する 4135 cm^{-1} の強度比から算出する式から求めることができる。

【0039】以上の本発明の第4工程を経た石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長248nmのKrFエキシマレーザを出力10mJ/cm²、パルス周波数100Hzの条件で 10^8 パルス照射したときに、波長248nmの紫外線領域において、前記照射前の紫外線透過率と照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とするものである。

【0040】第3工程における電磁波再照射で水素を固定した後、ガラス中にまだ水素分子が含有されている場合がある。水素分子の存在は、短波長域での使用には何ら差し支えないが、水素分子の吸収の起きる長波長域では好ましくない。水素分子(H₂)は $1.24 \mu\text{m}$ に吸収を持ち、その強度は 1×10^{18} 分子/cm³で3.4 dB/km、 1×10^{16} 分子/cm³で0.03 dB/kmとなる。ガラス中に固定されていない水素分子をガラス中から抜くためには、第4の工程として加熱処理を行えばよい。加熱条件は例えば室温～80℃の範囲で加熱し、第4工程の後の石英ガラス物品中に残留する水素分子濃度を 1×10^{16} 分子/cm³以下とすることが好ましい。また、大気中に放置しておくだけでも水素分子は抜けてゆく。

【0041】なお、石英ガラス中の水素濃度の測定は、Zurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol.46 No.6 pp987-991 June 1987〔文献(13)〕に記載の、ラマン分析によ

り SiO_2 の波長 800 cm^{-1} のラマンバンドの強度と合成石英ガラス中の水素分子に関する 4135 cm^{-1} の強度比から算出する式から求めることができる。

【0042】以上の本発明の第4工程を経た石英ガラス物品は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長 248 nm のKrFエキシマレーザを出力 10 mJ/cm^2 で 10^8 パルス照射したときに、波長 248 nm の紫外線領域において、前記照射の前の紫外線透過率と照射後の紫外線透過率の差が10%以内である（即ち、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しない）ことを特徴とする。

【0043】

【実施例】

〔実施例1〕OH基を 1000 ppm 含み、Clの含有量は 1 ppm 未満である高純度石英ガラスコアと、フッ素添加（3重量%）石英ガラスクラッド（比屈折率差 $\Delta n=1.0$ ）からなる光ファイバ（単心）で長さ1mのものについて、その両端から重水素ランプを24時間照射した。なお、コアの屈折率を n_{core} 、クラッドの屈折率を n_{clad} とすると、比屈折率差 Δn は $[\Delta n = (n_{\text{core}} - n_{\text{clad}}) / n_{\text{core}}]$ の式で表される。重水素ランプは図5に示す波長スペクトルを示し、波長 230 nm （ 5.4 eV ）付近にブロードな発光ピークを有する。波長 $200\sim 450\text{ nm}$ にわたり、重水素ランプ照射前の透過率（初期透過率 T_0 ）と、照射処理後の透過率（ T_1 ）を測定した（測定機器は大塚電子（株）、瞬間マルチ測光システム：型番MCPD-200）。初期透過率を1.00とする相対透過率 T_R として、波長 $200\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ にわたる全域における吸収特性を図1に×印入り実線で示す。この照射の結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成して透過率が低下していることがわかる。これを直ちに室温、1気圧の水素ガス（ H_2 ）雰囲気中に1週間さらした。その結果、紫外光の吸収特性（前記同様に初期透過率に対する相対変化）は図1に○印入り実線で示すものとなり、ガラス欠陥による光吸収は消滅した。このファイバを再び重水素ランプで24時間照射した後の紫外光の吸収特性は図1に□印入り実線で示すとおり水素処理直後の特性と同じで、波長 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域においてこの照射による光の吸収の増加は認められなかった。このことから、本発明の処理後であれば、紫外線照射を受けても劣化しないことがわかる。

【0044】〔実施例2〕OH基を 1000 ppm 含み、Clの含有量は 1 ppm 未満である高純度石英ガラスコアと、フッ素添加（3重量%）石英ガラスクラッド（比屈折率差 $\Delta n=1.0$ ）からなる光ファイバを100本集束して、両端をエポキシ樹脂で固定したバンドルファイバ（長さ1m）の両端からKrFエキシマレーザ（波長 248 nm 、 5 eV ）を照射した。照射条件は 100 mJ/cm^2 /パルス、 50 Hz で 10^6 パルス

ス。この照射の結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、図1に示した実施例1の場合より透過率の低下は大きかった。これを直ちに 80°C 、5気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果相対透過率は実施例1と同様に1.00になり、ガラス欠陥による光吸収は消滅した。このバンドルファイバをさらに重水素ランプで48時間照射したが、波長 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域においてこの照射による光吸収の増加は認められなかった。また、KrFエキシマレーザを 100 mJ/cm^2 /パルス、 50 Hz で 10^6 パルス照射したが、やはり波長 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0045】〔実施例3〕OH基を 2000 ppm 含み、Clの含有量は 1 ppm 未満である高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ（長さ 1000 m ）を束ねて、全体に ^{60}Co を線源とする γ 線（ 1.17 MeV ： 1.33 MeV ）を照射した。このときファイバの放射線吸収線量は 10^3 Gy であった。その結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、実施例1の場合より大きな透過率低下が見られた。これを直ちに 80°C 、5気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果ガラス欠陥による光吸収は消滅し、相対透過率は1.00に戻った。このファイバを長さ1mに切断し、重水素ランプで48時間照射したが、波長 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域において光吸収の増加は認められなかった。またKrFエキシマレーザを 100 mJ/cm^2 /パルス、 50 Hz で 10^6 パルス照射したが、やはり波長 $200\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0046】〔実施例4〕OH基を 2000 ppm 含み、Clの含有量は 1 ppm 未満である高純度石英ガラス板（ $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ）に ^{60}Co を線源とする γ 線（ 1.17 MeV ： 1.33 MeV ）を照射した。このときファイバの放射線吸収線量は 10^3 Gy であった。その結果、高純度石英ガラス板中にガラス欠陥が生成し、大きな透過率低下が見られた。これを直ちに 200°C 、10気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果、ガラス欠陥による光吸収は消滅した。この高純度石英ガラス板にArFエキシマレーザを 10 mJ/cm^2 /1パルス、 50 Hz で 10^4 パルス照射したが、波長 $170\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0047】〔実施例5〕OH基を 500 ppm 含み、Clの含有量は 300 ppm である高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ（長さ1m）の両端から重水素ランプを24時間照射した。その結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、図2に示すような光の吸収特性を示した。これを直ちに、室温1気圧の水素ガス雰囲気中に1週間さらした。その結果、ガラス欠陥による光吸収は完全に消滅した。このフ

ファイバを再び重水素ランプで24時間照射したところ、波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加が認められた。結果を図1の場合と同様に図2に示す。

【0048】〔比較例1〕OH基を2000ppm含み、Clの含有量は1ppm未満である高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ母材を作製した。当該母材に、予め 10^3 Gyの γ 線を照射し、その後該母材を線引きして、200 μ m径の光ファイバとし、その1mについて80℃、5気圧のH₂雰囲気中に1週間曝した。このファイバに、KrFエキシマレーザーを100mJ/cm²/パルス、50Hzで 10^6 パルス照射したところ、波長200nm～300nmの領域での光吸収の増加が認められた。この結果からガラス母材への γ 線照射では、効果がないことが理解できる。

【0049】〔実施例6〕紫外線特性の良好な実施例3のファイバに、再び 10^6 Gyの γ 線照射を実施したところ、500nmで100dB/km以上の損失増加をきたしていた。この結果から、本発明の 10^4 Gy以下という線量限定の効果が明らかに理解できる。

【0050】〔実施例7〕OH基を2000ppm含み、Clの含有量は1ppm未満である高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ（長さ1000m）を束ねて、全体にX線を照射した。W（タングステン）をターゲットとするX線管を使用し、印加電圧を50kV、管電流を80mAとし、X線管から1mの距離に光ファイバの束を置き、1時間照射した。その結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、実施例1と同程度の透過率低下が見られた。これを直ちに80℃、5気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果ガラス欠陥による光吸収は消滅し、相対透過率は1.00に戻った。このファイバを長さ1mに切断し、重水素ランプで48時間照射したが、波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。またKrFエキシマレーザーを100mJ/cm²/パルス、50Hzで 10^6 パルス照射したが、やはり波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0051】〔実施例8〕OH基を300ppm含みClの含有量は1ppm未満、フッ素添加（1重量%）高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ（長さ1000m）を束ねて、全体に⁶⁰Coを線源とする γ 線（1.17MeV：1.33MeV）を照射した。このときファイバの放射線吸収線量は 10^3 Gyであった。その結果、光ファイバ中にガラ

ス欠陥が生成し、実施例1の場合より大きな透過率低下が見られた。これを直ちに80℃、5気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果ガラス欠陥による光吸収は消滅し、相対透過率は1.00に戻った。このファイバを長さ1mに切断し、重水素ランプで48時間照射したが、波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。またKrFエキシマレーザーを100mJ/cm²/1パルス、50Hzで 10^6 パルス照射したが、やはり波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0052】〔実施例9〕実施例8においてエキシマレーザーの波長及び照射条件のみを変えて行った。ArFエキシマレーザーを10mJ/cm²/1パルス、50Hzで 10^4 パルス照射したが、波長170nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。

【0053】〔実施例10〕OH基を300ppm含みClの含有量は1ppm未満、フッ素添加（1重量%）高純度石英ガラスコアとフッ素添加石英ガラスクラッドからなる光ファイバ（長さ1000m）を束ねて、全体を⁶⁰Coを線源とする γ 線（1.17MeV：1.33MeV）を照射した。このとき該光ファイバの放射線吸収線量は 10^6 Gyであった。その結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、実施例1の場合より大きな透過率低下が見られた。これを直ちに80℃、5気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した。その結果、ガラス欠陥による光吸収は消滅し、相対透過率は1.00に戻った。このファイバを長さ1mに切断し、重水素ランプで48時間照射したが、波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。またKrFエキシマレーザーを10mJ/cm²/1パルス、100Hzで 10^8 パルス照射したが、やはり波長200nm～300nmの領域において光吸収の増加は認められなかった。数値的には初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内である光ファイバである。

【0054】なお、以上の各実施例中での重水素ランプの照射は、ランプ出力150W、ランプと光ファイバ間の距離15cmとして当該光ファイバの両端から照射した。

【0055】〔実施例11〕実施例1～実施例10及び比較例1とそれぞれ同様に処理して光ファイバを製造した直後の、各光ファイバ中の水素分子濃度を前記文献(13)記載のラマン分析による方法で求めた。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

例	第2工程直後の石英ガラスファイバ中の 水素分子濃度 (分子/cm ³)
実施例 1	8×10^{18}
実施例 2	3×10^{19}
実施例 3	3×10^{19}
実施例 4	8×10^{19}
実施例 5	3×10^{18}
比較例 1	3×10^{19}
実施例 6	3×10^{19}
実施例 7	3×10^{19}
実施例 8	3×10^{19}
実施例 9	3×10^{19}
実施例 10	3×10^{19}

【0057】以下に、本発明の第3工程、又は第4工程にまで付した実施例12〜21と、比較例2〜4を説明する。また、各例より得られた各光ファイバを評価するためにに行った耐紫外線テストの照射条件は次のとおりである。

KrF エキシマレーザ照射：波長248nm, 5eV, 10mJ/cm²/パルス, 1000Hz で10⁸パルスを光ファイバの両端より照射、

ArF エキシマレーザ照射：波長193nm, 6.4 eV, 10mJ/cm²/パルス, 1000Hz で10⁴ パルスを光ファイバの両端より照射、

重水素ランプ照射：ランプ出力 150W, ランプと光ファイバとの距離 15cm で光ファイバの両端より照射、

γ線照射：光ファイバ及び線源を遮蔽材中に保持し、線源⁶⁰Co, 1.17MeV, 1.33MeVで照射。

耐紫外線テストの評価は、照射直前の（初期）紫外線透過率〔最終工程を終了したときの透過率〕と照射後の紫外線透過率を比較することによった。耐紫外線テストにおいて、紫外線領域での紫外線吸収量の増加はレーザー出力と照射パルス数で決まり、パルス周波数は既述のように実用的に選択し得る値であるが、高い周波数でテストすれば短時間で目的とする照射量に達することができる。

【0058】〔実施例12〕フッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1000m）を束ねて、その全体に⁶⁰Coを線源とするγ線（1.17MeV: 1.33MeV）を照射した（第1工程）。このときファイバの放射線吸収線量は10³ Gyであった。これを直ちに80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。この時の光ファイバ中の水素分子濃度は 7×10^{19} 分子/cm³ であった。次にこのファイバを長さ1mに切断し、両端からKrFエキシマレーザ

（波長248nm、5eV）を10mJ/cm²/パルス、1000Hzの照射条件で10⁷ パルス照射し（第3の工程）、本発明の光ファイバを得た。図8に第2〜3の各工程直後の光ファイバ1m当たりの透過率を示す。図8における透過率は、光ファイバの一端から波長λの光を強度をI₀で入射するときファイバの他端から射出する波長λの光の強度をIとすると、数1で示されるものである。

【数1】

$$\text{透過率 } T(\lambda) = I(\lambda) / I_0(\lambda)$$

耐紫外線テストとして、得られた光ファイバの両端からKrFエキシマレーザを10⁸ パルス照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了時（照射前）の約96%に低下したに過ぎなかった。この結果も図8に併せて示す。

【0059】〔実施例13〕実施例12において第1工程での放射線吸収線量を10² Gyとした他は、すべて実施例12と同様に行った。得られた光ファイバについて、実施例12の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを10⁸ パルス照射したところ、結果は実施例12と同様であった。

【0060】〔実施例14〕フッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）について、第1〜第3工程は実施例12と同様に行った。第1工程における光ファイバの放射線吸収線量、第2工程終了直後の光ファイバ中の水素分子濃度は実施例12と同じであった。第3工程の後に40℃に3週間（約500時間）加熱して水素抜き（第4工程）を行い、本発明光ファイバを得た。該光ファイバ中の水素分子濃度は測定限界以下（ 1×10^{16} 分子/cm³ 未満）であった。得られた光ファイバについて、実施例12の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを10⁸ パルス照

射したところ、波長248nmにおける透過率は第4工程終了直後の約93%に低下したに過ぎなかった。

【0061】〔比較例2〕実施例14と同じ単心光ファイバ（長さ1m）について、第1及び第2工程は実施例14と同様に行った。第2工程終了後、この光ファイバを大気雰囲気中、60℃で10日間加熱して水素抜きを行った結果、ファイバ中の水素分子濃度は測定限界以下（ 1×10^{16} 分子/cm³ 未満）となった。この水素抜きされた光ファイバについて、実施例12、14の場合と同様に耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザを 10^8 パルス照射したところ、波長248nmにおける透過率は水素抜き直後の透過率の約63%にまで低下した。

【0062】〔実施例15〕実施例14と同じ単心光ファイバ（長さ1m）について、第1及び第2工程は実施例14と同様に行った。第2工程終了後の光ファイバ中の水素分子濃度は 7×10^{19} 分子/cm³であった。得られた本発明の光ファイバ（1m）について耐紫外線テストとして重水素ランプで24時間照射したが、波長248nmにおける透過率は第2工程終了直後から殆ど変化しなかった。更に3ヶ月、重水素ランプ照射を続けたが、やはり透過特性の変化は見られなかった。

【0063】〔実施例16〕OH基1000ppm及び塩素（Cl）含有量1ppm未満である純石英ガラス（SiO₂）からなるコアと、フッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ1mについて、⁶⁰Coを線源とするγ線（1.17MeV：1.33MeV）を、ファイバの放射線吸収線量が 1.0^2 Gyとなるよう照射した（第1工程）。これを直ちに80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。第2工程終了後の光ファイバ中の水素分子濃度は 7×10^{19} 分子/cm³であった。次に両端からKrFエキシマレーザ（波長248nm、5eV）を 10mJ/cm^2 /パルス、1000Hzの照射条件で 10^7 パルス照射した（第3工程）。以上で得られた本発明の光ファイバ（1m）について耐紫外線テストとして重水素ランプで24時間照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率から殆ど変化しなかった。更に3ヶ月、重水素ランプ照射を続けたが、やはり透過特性の変化は見られなかった。

【0064】〔実施例17〕実施例14と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）について第1及び第2工程は実施例14と同様に行い、第3工程として第1工程と同じγ線を放射線吸収線量 10^2 Gyまで照射した。以上で得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとしてその両端からKrFエキシマレーザを 10^8 パルス照射した。波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約93%に低下したに過ぎなかった。

【0065】〔実施例18〕実施例17において、第1工程のγ線照射を 10^2 Gyとした以外はすべて同様にして本発明の光ファイバを得た。この光ファイバについて実施例17と同様にKrFエキシマレーザを 10^8 パルス照射したところ、透過率の低下は実施例17と同等であった。

【0066】〔実施例19〕実施例17、18と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）の全体に⁶⁰Coを線源とするγ線（1.17MeV：1.33MeV）を照射した（第1工程）。このときファイバの放射線吸収線量は 10^2 Gyであった。これを直ちに80℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。この時のファイバ中の水素分子濃度は 7×10^{19} 分子/cm³であった。次にこのファイバの両端からArFエキシマレーザ（波長193nm、6.4eV）を 10mJ/cm^2 /パルス、1000Hzの照射条件で 10^3 パルス照射した（第3工程）。以上で得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとして、その両端からArFエキシマレーザを 10^4 パルス照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後（初期）の透過率の約92%に低下したに過ぎなかった。

【0067】〔実施例20〕実施例19において第3工程としてArFエキシマレーザに代えてKrFエキシマレーザを 10mJ/cm^2 /パルス、1000Hzの照射条件で 10^7 パルス照射した以外は、実施例19と同様に行った。以上で得られた本発明光ファイバの両端から耐紫外線テストとしてArFエキシマレーザを照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約92%に低下したに過ぎなかった。

【0068】〔実施例21〕実施例17～20と同様のフッ素を1重量%含む石英ガラスコアとフッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ（長さ1m）について、第1工程としてKrFエキシマレーザ（波長248nm、5eV）を 100mJ/cm^2 /パルス、100Hzで 10^8 パルス照射した。第2工程及び第3工程は実施例20と同様に行った。得られた本発明の光ファイバについて耐紫外線テストとして、その両端からKrFエキシマレーザを照射したが、波長248nmにおける透過率は第3工程終了直後の透過率の約95%に低下したに過ぎなかった。

【0069】〔実施例22〕実施例16と同様のOH基1000ppm及び塩素（Cl）含有量1ppm未満である純石英ガラス（SiO₂）からなるコアと、フッ素を3重量%含む石英ガラスクラッドからなる単心光ファイバ1mについて、⁶⁰Coを線源とするγ線（1.17MeV：1.33MeV）を、ファイバの放射線吸収線量が 10^3 Gyとなるよう照射した。これを直ちに80

℃、10気圧の水素雰囲気中に1週間曝した。第2工程終了後の光ファイバ中の水素分子濃度は 7×10^{19} 分子/cm³であった。次に第3工程として該光ファイバの両端からKrFエキシマレーザー（波長248nm、5eV）を10mJ/cm²/パルス、1000Hzの照射条件で10⁷パルス照射した。以上で得られた光ファイバについて、耐紫外線テストとしてKrFエキシマレーザー（波長248nm、5eV）を10mJ/cm²/パルス、1000Hzで10⁷パルス照射した場合には、波長248nmにおいて透過率は殆ど変化しなかった。しかし、同テスト条件を10⁸パルス照射にした場合には、波長248nmにおいて透過率は第3工程終了直後の透過率の約74%に低下した。

【0070】〔実施例23〕実施例16で得られた本発明の光ファイバに再びγ線を10⁶Gyの吸収線量となるように照射した。その結果、この光ファイバは波長500nmにおいて100dB/km以上の伝送損失増加が見られた。

【0071】

【発明の効果】高純度石英ガラス物品に対し、紫外線、X線、又はγ線等、ガラスに結合欠陥を生じさせ得るエネルギー、即ち、3.5eV以上の量子エネルギーを持つ電磁波を照射してガラスに欠陥を生じさせる第1の工程と、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程により、ガラス欠陥を消滅させ、その後の紫外線照射による波長160nm～300nmの紫外線領域での光吸収の増加を実質的に発生しないようにせしめる。特にγ線照射では一度に大量のファイバを処理できる上、10⁴Gy以下、好ましくは10³Gy以下という低線量で十分な紫外線照射劣化抑制効果が得られるため、ファイバの被覆劣化等の問題もない。さらに電磁波照射する第3工程により、ガラス物品内の水素を固定化するので、光ファイバのように水素の拡散の速さに比べて直径が小さく水素抜けを起こしやすいものにおいても、耐紫外線特性を長期にわたり安定に維持することができる。またさらに、以上の第3工程の後に水素抜きのための第4工程を加えれば、ガラス中の余分な水素原子を除去することにより、水素分子そのものによる光の吸収を低減し、特性を安定化させることができる。また、従来の紫外線領域用ファイバは波長160nm～200nmでは真空条件

で光を伝送する必要があった（このためにこの領域を真空紫外域という）上に、紫外線照射劣化が大きく、実用は困難であったが、本発明によれば、300～200nmの紫外域は勿論のこと、真空紫外線域でも真空にせずに使用できる。さらに、真空紫外域では本発明による石英ガラス物品は大気中よりも光の透過性が良いという利点があり、可携性を有するので、エキシマレーザー光、重水素ランプ、ハロゲンランプ等の紫外光源を利用した装置、特に加工装置等、例えばレーザー加工、フォトレジスト、ファイバ硬化線源、接着硬化線源、各種マイクロ部品加工、SR（シンクロトロン）光発生線源の光伝送媒体に用いて非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1における石英ガラス物品の、初期紫外線透過率を1.00としたときの、各処理段階を経た後の紫外線透過率の相対的变化を示した紫外光吸収特性図である。

【図2】 本発明の実施例5における石英ガラス物品の、初期紫外線透過率を1.00としたときの、各処理段階を経た後の紫外線透過率の相対的变化を示した紫外光吸収特性図である。

【図3】 放射線照射線量と樹脂の伸び残率の関係を示すグラフ図である。

【図4】 ガラスの結合欠陥の数例を示した説明図である。

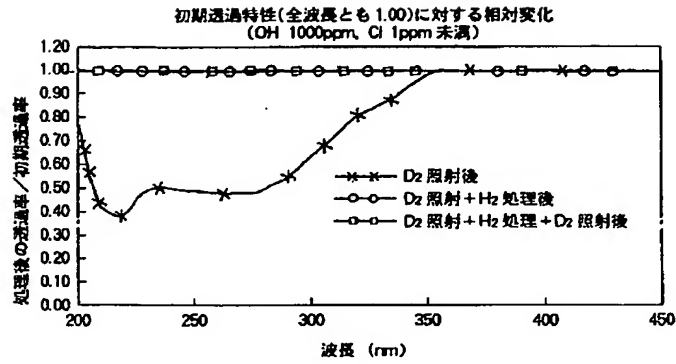
【図5】 重水素ランプの波長スペクトルを示す図である。

【図6】 ファイバ径125μmの光ファイバに温度を変えて水素をドーピングするときの、該光ファイバ中心の水素濃度変化を示すグラフ図（a）及び該光ファイバから水素が抜けてゆくときの水素濃度変化を示すグラフ図（b）である。

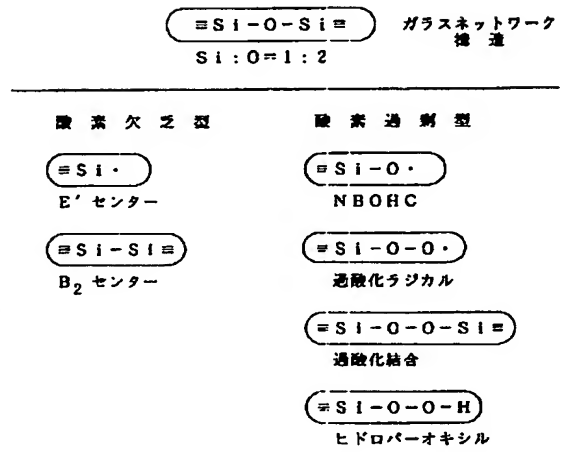
【図7】 ファイバ径200μmの光ファイバについて水素ドーピングのときの光ファイバ中心の水素濃度変化を示すグラフ図（a）及び該光ファイバから水素が抜けてゆくときの水素濃度変化を示すグラフ図（b）である。

【図8】 本発明の実施例12の各工程終了時及び耐紫外線テスト後における光ファイバの紫外線透過率の変化を示す紫外線特性図である。

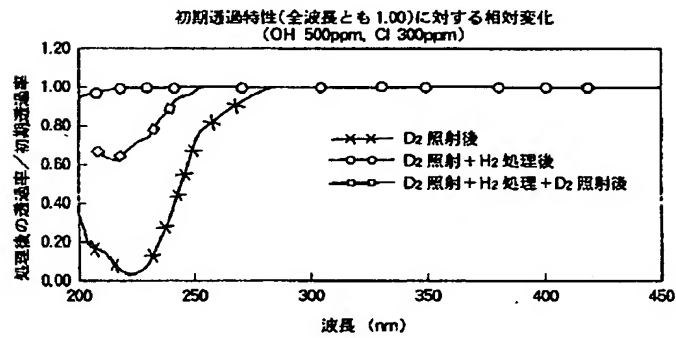
【図1】



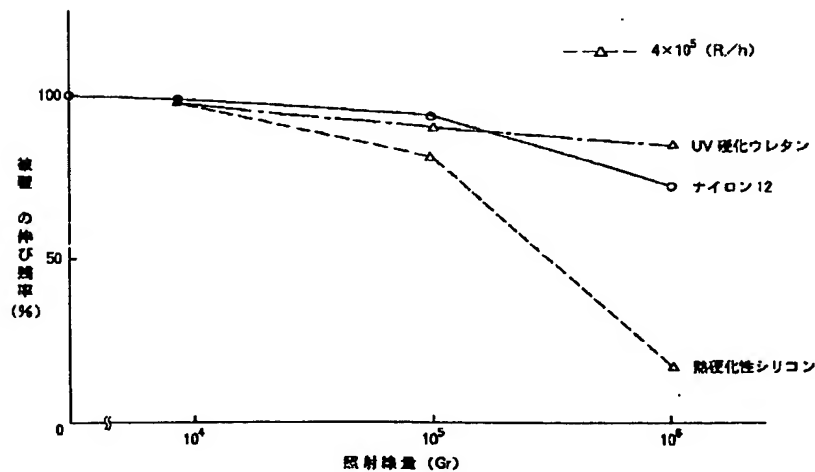
【図4】



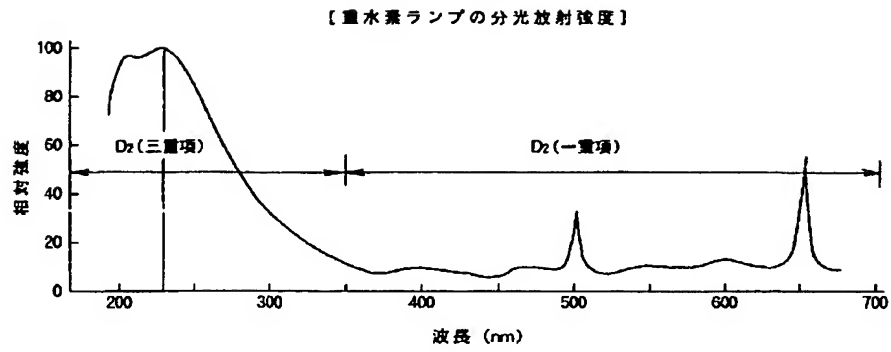
【図2】



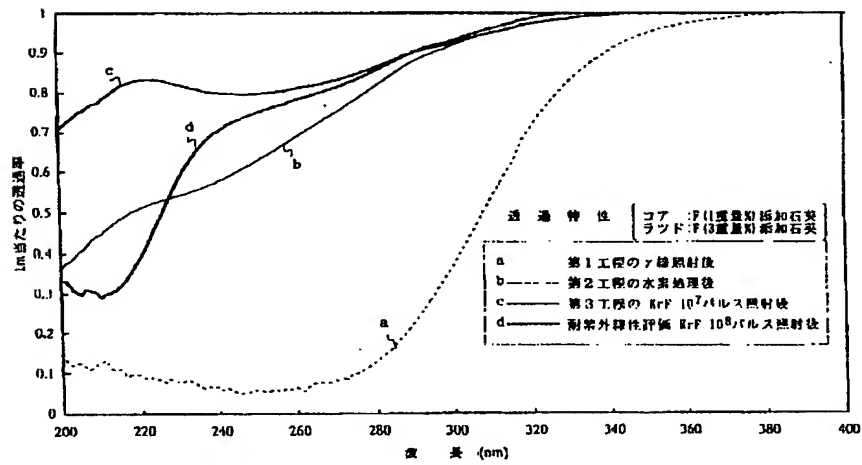
【図3】



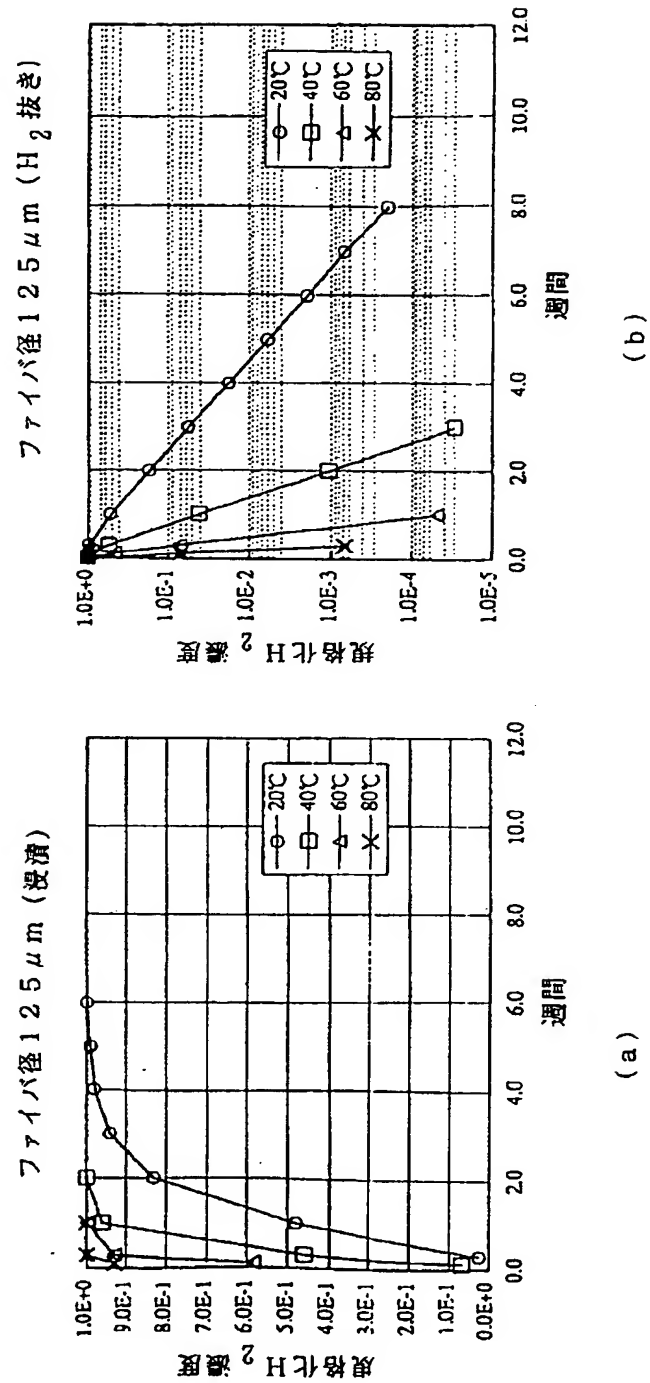
【図5】



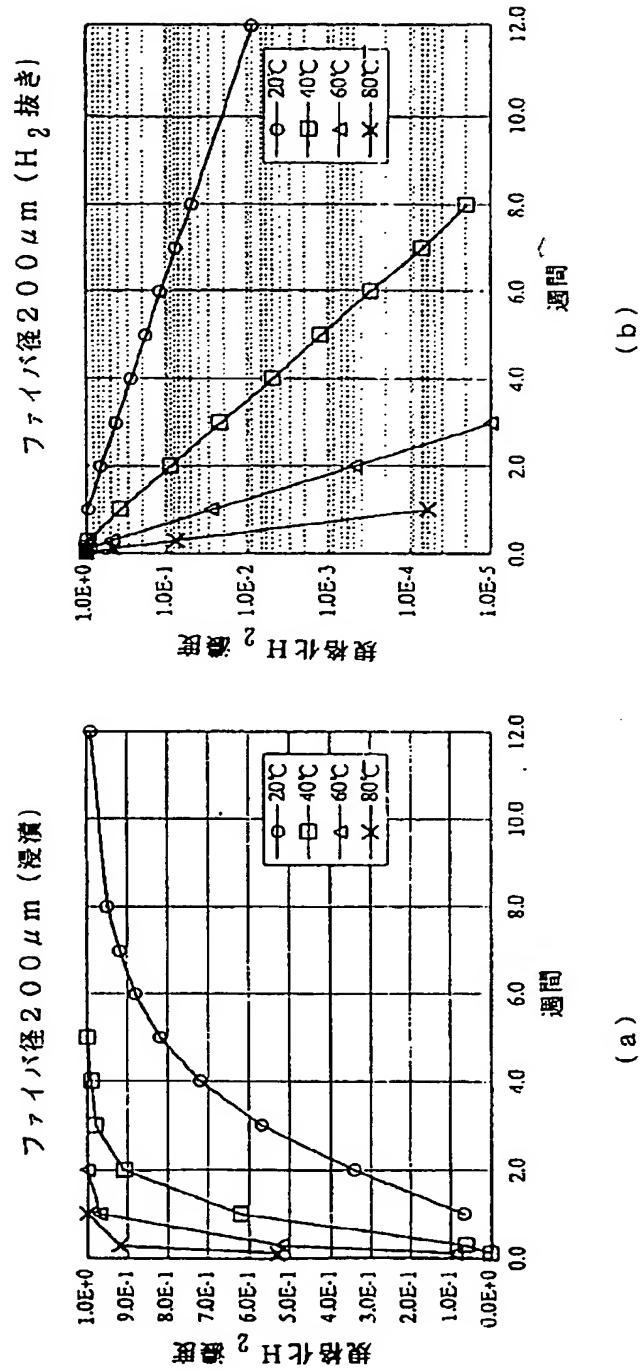
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 矢戸 資彦
神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電
気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 茂木 昌春
神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電
気工業株式会社横浜製作所内
(72)発明者 京藤 倫久
神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電
気工業株式会社横浜製作所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029335

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C03B 37/10

C03C 3/06

G02B 6/00

(21)Application number : 10-086709

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : URANO AKIRA
DANZUKA TOSHIO
SAITO TATSUHIKO
SHISHIDO SUKEHIKO
MOGI MASAHARU
KYODO TSUNEHISA

(30)Priority

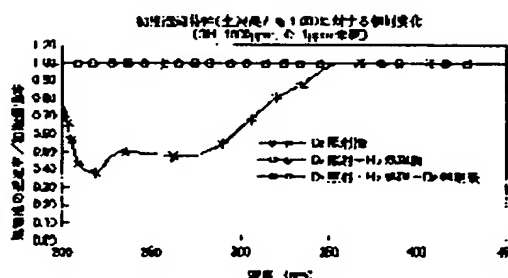
Priority number : 09127285 Priority date : 16.05.1997 Priority country : JP

(54) SILICA GLASS PRODUCTS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical fiber and other silica glass products reduced in deterioration by an ultraviolet irradiation, and to provide its production.

SOLUTION: This production of silica glass products comprises the 1st step of irradiating an electromagnetic wave to a silica glass product as a starting material so as to cause any glass defects and the following 2nd step of immersing it in the atmosphere of hydrogen glass so that it may be significantly prevented to increase a light absorption in an ultraviolet region caused by ultraviolet irradiation. Preferably, there are used an ultraviolet ray, vacuum ultraviolet ray, X ray, and γ ray as the electromagnetic wave, and the exposure is 10 to 104 Gy. Furthermore, the production needs the 3rd step of irradiating an electromagnetic wave again after the 2nd step so as to improve an ultraviolet resistance of esp., the optical fiber. Preferably, the electromagnetic wave in the 3rd step is an excimer laser or γ ray. The 4th step may be used so as to remove hydrogen from the silica glass products after the 3rd step.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of